

#6

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-349503

(43)Date of publication of application : 22.12.1994

(51)Int.Cl. H01M 8/02
C04B 35/00
C25B 9/00
H01M 4/86
H01M 8/12

(21)Application number : 05-135661

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 07.06.1993

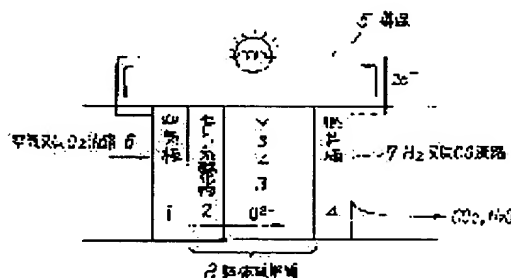
(72)Inventor : KANZAKI JUNICHI
UCHIDA SATOSHI
IKEDA KOJI
KUDOME OSAO
NAGATA KATSUMI
MURAKAMI NOBUAKI

(54) SOLID ELECTROLYTE TYPE ELECTROLYTIC CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To accelerate the activation of oxygen by forming solid electrolyte in the air electrode side of an electrolytic cell with ceria group oxide and solid electrolyte on the fuel electrode side with yttria partially stabilizing zirconia, in two-phase structure.

CONSTITUTION: Ceria group oxide 2 as solid electrolyte 8 is arranged on the air electrode side 1 and yttria partially stability zirconia 3 is arranged on the fuel electrode side 4. The air electrode 1 and the fuel electrode 4 are connected via a conductor 5, and an air or oxygen flow passage 6 is formed on the air electrode side 1 and a hydrogen or carbon monoxide flow passage 7 is formed on the fuel electrode side 4. The reaction of oxygen with hydrogen gives a preset operating temperature to cause the movement of oxygen in the electrolyte 8 and the flow of electron ions through the conductor 5 in the form of a generation system. At this time, the reaction allows carbon dioxide and moisture to occur in the flow



passage 7 and redox reaction allows oxygen in the electrolyte 8 to be supplied to Ni because oxide is used for the fuel pole 4. The activation of oxygen is accelerated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-349503

(43) 公開日 平成6年(1994)12月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	K	9444-4K		
C 0 4 B 35/00	J			
C 2 5 B 9/00	3 0 4			
H 0 1 M 4/86	T			
8/12		9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-135661

(22) 出願日 平成5年(1993)6月7日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 神前 潤一

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎造船所内

(72) 発明者 内田 聡

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎造船所内

(72) 発明者 池田 浩二

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎造船所内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

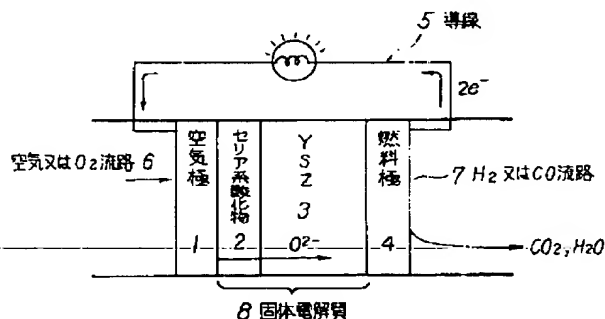
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質型電解セル

(57) 【要約】

【目的】 固体電解質燃料電池や高温水蒸気電解セルのような固体電解質型電解セルに関する。

【構成】 燃料極、固体電解質、空気極からなる固体電解質型電解セルにおいて、空気極側の固体電解質が $(CeO_2)_{1-x} (MO_{1.5})_x$ (こゝにおいて、M: 希土類元素又はCa、 $x: 0.1 \sim 0.3$ 、特に0.2) よりなるセリア系酸化物、燃料極側の固体電解質がイットリア部分安定化ジルコニアの2相構造の固体電解質よりなる固体電解質型電解セル。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料極、固体電解質、空気極からなる固体電解質型電解セルにおいて、空気極側の固体電解質が $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{MO}_{1.5})_x$ (こゝにおいて、M:希土類元素又はCa、 $x:0.1\sim0.3$)よりなるセリア系酸化物、燃料極側の固体電解質がイットリア部分安定化ジルコニアの2層構造の固体電解質よりなることを特徴とする固体電解質型電解セル。

【請求項2】 燃料極が $\text{PrO}_{11/6}$ 、 CeO_2 、 $\text{TbO}_{7/4}$ 及び $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ よりなる群から選ばれた酸化物よりなることを特徴とする請求項1記載の固体電解質型電解セル。

【請求項3】 燃料極が $\text{Ni-PrO}_{11/6}$ 、 Ni-CeO_2 、 $\text{Ni-TbO}_{7/4}$ 、 $\text{Ni-(CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ 及び $\text{Ni-イットリア部分安定化ジルコニア}$ よりなる群から選ばれた Ni-酸化物サーメット系材料 よりなることを特徴とする請求項1記載の固体電解質型電解セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は固体電解質燃料電池や高温水蒸気電解装置の固体電解質型電解セルに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の電解セルの一例として固体電解質型燃料電池(SOFC)の電解セルを図6によって説明する。このSOFCのセルは空気極、固体電解質及び燃料極の三層となっていて、空気極側に酸素を、燃料極側に水素あるいは一酸化炭素などの燃料を用いて、作動温度1000℃付近における固体電解質中の酸素イオンの移動を介する発電システムであり、第3世代の燃料電池として開発、研究が進んでいる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このセルの固体電解質としてイットリア部分安定化ジルコニア(以下、YSZと略す)が一般に知られているが、この他にセリア系酸化物が使用可能であると考えられている。このセリア系酸化物固溶体はYSZに比べて、酸素イオン導電率が高く、電極材料との分極抵抗が低いと考えられ、SOFCの低温作動化に優れた材料であると考えられ、特に $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ (以下、SDCと略す)が優れている。しかしながらSDC単独を電解質材料として使用することは図7に示すように、セリア系酸化物のもつ低酸素分圧領域で出現する電子導電性のため、困難であると考えられる。

【0004】 また、SOFCの高出力密度化を図る上で、電池の内部抵抗、特に燃料極/固体電解質界面における内部抵抗が比較的大きい値を示すことから、セル性能の妨げになっている。

【0005】 本発明は上記技術水準に鑑み、従来の電解セルに比し高性能な固体電解質型電解セルを提供しよう

とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は

(1) 燃料極、固体電解質、空気極からなる固体電解質型電解セルにおいて、空気極側の固体電解質が $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{MO}_{1.5})_x$ (こゝにおいて、M:希土類元素又はCa、 $x:0.1\sim0.3$)よりなるセリア系酸化物、燃料極側の固体電解質がイットリア部分安定化ジルコニアの2層構造の固体電解質よりなることを特徴とする固体電解質型電解セル。

(2) 燃料極が $\text{PrO}_{11/6}$ 、 CeO_2 、 $\text{TbO}_{7/4}$ 及び $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ よりなる群から選ばれた酸化物よりなることを特徴とする上記(1)記載の固体電解質型電解セル。

(3) 燃料極が $\text{Ni-PrO}_{11/6}$ 、 Ni-CeO_2 、 $\text{Ni-TbO}_{7/4}$ 、 $\text{Ni-(CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ 及び $\text{Ni-イットリア部分安定化ジルコニア}$ よりなる群から選ばれた Ni-酸化物サーメット系材料 よりなることを特徴とする上記(1)記載の固体電解質型電解セル。である。

【0007】 すなわち、本発明の固体電解質型電解セルはYSZ電解質と空気極材料との間に、分極低減材料として有用なセリア系酸化物 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{MO}_{1.5})_x$ 、 $M=\text{Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ などの希土類元素又はCa、 $x:0.1\sim0.3$ を挿入した構成の2層固体電解質とするものである。さらに、燃料極の高性能化を目的として、 $\text{PrO}_{11/6}$ 、 CeO_2 、 $\text{TbO}_{7/4}$ 及びSDCよりなる群から選ばれた酸化物又は $\text{Ni-PrO}_{11/6}$ 、 Ni-CeO_2 、 $\text{Ni-TbO}_{7/4}$ 、 Ni-SDC 及び Ni-YSZ よりなる群から選ばれた Ni-酸化物サーメット系材料 を用いたものである。

【0008】

【作用】 後記で詳述する図1のような構成のSOFCにすることにより、3で示すYSZと2で示すセリア系酸化物の2層固体電解質8は分極抵抗低減に非常に有用であり、2層固体電解質SOFCは出力特性の向上が大きい期待できる。更に、固体電解質の薄膜化を行うと、この効果を十分に活かすことができる。燃料極材料に、 $\text{PrO}_{11/6}$ 、 CeO_2 、 $\text{TbO}_{7/4}$ 又はSDCを用いると、これら酸化物のもつ酸化還元反応(レドックス反応)により燃料極の活性は向上する。また、燃料極材料に、上記酸化物などとNiとのサーメット系材料($\text{Ni-PrO}_{11/6}$ 、 Ni-CeO_2 、 $\text{Ni-TbO}_{7/4}$ 、 Ni-SDC 及び Ni-YSZ)を用いると、酸化物のもつレドックス反応によって固体電解質の酸素をNiへ供給することにより酸素の活性化を促進するものと考えられる。

【0009】

【実施例】 図1に本発明の一実施例であるSOFCの構

成を示し、これにより本発明を詳述する。通常、SOF Cの発電素子（セル）は空気極1、固体電解質8及び燃料極4の3層で構成されているが、本発明においては固体電解質8を従来の電解質と同じ材料であるイットリア部分安定化ジルコニア（YSZ）3とセリア系酸化物2の2層電解質構造としたもので、セリア系酸化物2を空気極1側に配置する。また、前記空気極1と燃料極4はそれぞれ導線5で結線し、空気極1側には空気又は酸素の流路6を、燃料極4側には水素あるいは一酸化炭素等の流路7を構成しておき、酸素と水素の反応で1000℃付近の作動温度となり、固体電解質8中の酸素イオンの移動が起こり、導線5に電子イオンが流れることにて発電するシステムとなっている。前述の反応で二酸化炭素及び水分11が流路7側に発生する。

【0010】前述したセリア系酸化物2の具体例としては $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{MO}_{1.5})_x$ （ x において、 $M: \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ などの希土類元素又は Ca 、 $x=0.1\sim 0.3$ 、特に 0.2 ）が好ましい。この時の燃料極4の材料としては、 $\text{PrO}_{11/6}$ 、 CeO_2 、 $\text{TbO}_{7/4}$ 、SDCからなる酸化物を用いることが好ましく、特に $\text{Ni-PrO}_{11/6}$ 、 Ni-CeO_2 、 $\text{Ni-TbO}_{7/4}$ 、 Ni-SDC 、 Ni-YSZ のような Ni -酸化物サーメット系のものを用いることが好ましい。

【0011】前述した構成において、燃料極として Ni-YSZ を用いた場合の電池の内部抵抗を交流インピーダンス法により測定すると図2のような結果を示す。 YSZ 単独電解質セルやSDC単独電解質セルに比べて（ $\text{YSZ}+\text{SDC}$ ）の2層電解質セルの分極抵抗は5割程小さくなり、このセルの構成がSOF Cにおける分極抵抗低減に非常に有用であることを示している。更に、この2層電解質の薄膜化により、2層SOF Cは出力特性の向上に大いに期待できる型となる。

【0012】図2は燃料極として Ni -酸化物サーメット系のものを用いた場合を示したが、前記した酸化物を燃料極を用いてもよい。しかしながら、燃料極の高性能化を目的として Ni -酸化物サーメット系を用いる方が好ましい。 Ni -酸化物サーメット系である燃料極を用いた発電特性を図3に示す。開放電圧はいずれも同じ値を示しているが、 $\text{Ni-YSZ} > \text{Ni-CeO}_2 > \text{Ni-SDC} > \text{Ni-PrO}_{11/6}$ の順に電圧降下は小さくな

り、セルの内部抵抗はこの順に小さくなっていると考えられ、これらの挙動のパラメーターはこれらの酸化物のレドックス反応が酸素の活性化につながると考えられる。

【0013】前述したセルの各部分の最もよいと考える実施例の材質を図4に示す。まず、空気極1としてはランタン系の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ を使用し、空気極1側の固体電解質8としてのセリア系酸化物2としてはSDCを、燃料極4側の固体電解質8としては3で示すYSZを使用し、燃料極4には $\text{Ni-PrO}_{11/6}$ を使用するものである。この構成の電解セルによると図5に示すようなI-V特性を示し、従来の電解セルよりセル【図2の（b）参照】の性能の向上が認められた。

【0014】

【発明の効果】本発明によれば下記の効果が奏される。

（1）固体電解質を2相固体電解質とし、空気極側の固体電解質をセリア系酸化物 $\{(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{MO}_y)_x$ 、 $M: \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ よりなる希土類元素又は Ca ）とすることにより分極抵抗低減に有用である。その中でも $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ （SDC）が最も有用である。

（2）燃料極材料として、 $\text{PrO}_{11/6}$ 、 CeO_2 、 $\text{TbO}_{7/4}$ 及びSDCよりなる群から選ばれた酸化物又は $\text{Ni-PrO}_{11/6}$ 、 Ni-CeO_2 、 $\text{Ni-TbO}_{7/4}$ 、 Ni-SDC 及び Ni-YSZ よりなる群から選ばれた Ni -酸化物サーメット系のものを用いることによって電極性能が向上した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の固体電解質型電解セルの一般的な説明図。

【図2】本発明の固体電解質型電解セルの内部抵抗の改善を示す図表。

【図3】本発明で使用する Ni -酸化物系サーメットを燃料極に用いた時の発電特性を示す図表。

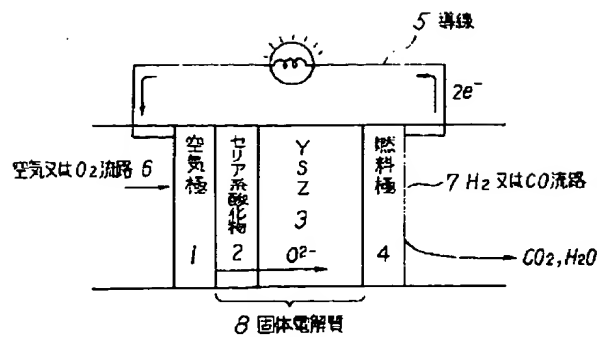
【図4】本発明の固体電解質型電解セルの最も好ましい態様の材料構成の説明図。

【図5】図4の本発明の固体電解質型電解セルと従来の同電解セルのI-V特性の比較図表。

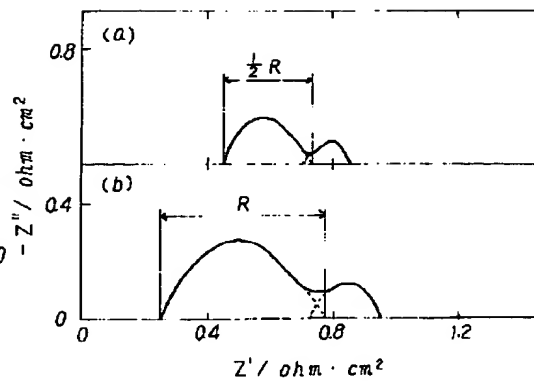
【図6】従来の固体電解質型電解セルの構成の説明図。

【図7】固体電解質材料であるYSZ、セリア系酸化物の導電率の酸素分圧依存性を示す図表。

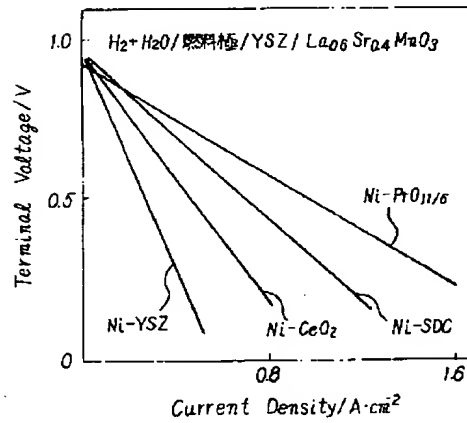
【図1】



【図2】

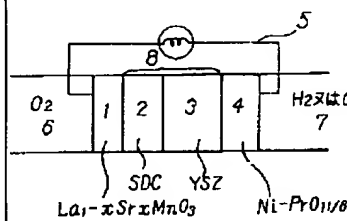


【図3】

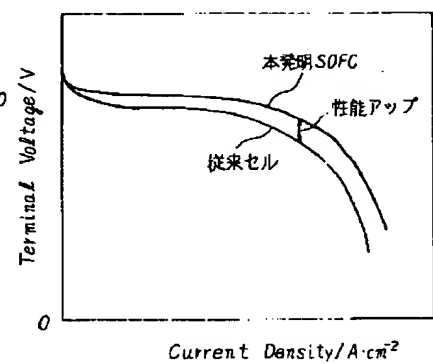


(a): $H_2 + H_2O, Ni-YSZ / YSZ / SDC / La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3, O_2$
 (b): $H_2 + H_2O, Ni-YSZ / YSZ / La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3, O_2$

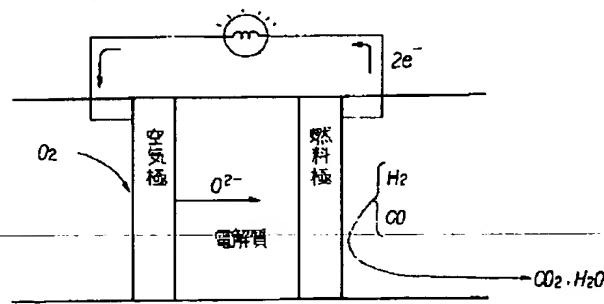
【図4】



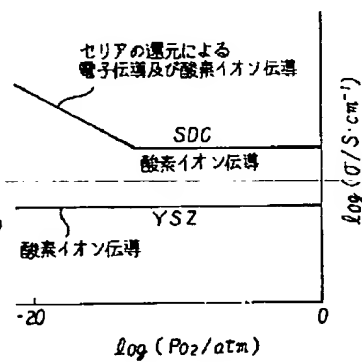
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 久留 長生
 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工
 業株式会社長崎造船所内

(72)発明者 永田 勝巳
 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工
 業株式会社長崎造船所内

(72)発明者 村上 信明

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三
菱重工業株式会社長崎研究所内